

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **60-070171**

(43)Date of publication of application : **20.04.1985**

---

(51)Int.Cl.

C23C 14/06  
G04B 37/22

---

(21)Application number : **59-051670**

(71)Applicant : **CITIZEN WATCH CO LTD**

(22)Date of filing : **17.03.1984**

(72)Inventor : **NISHIDA NOBUO**

---

### (54) EXTERNAL PARTS FOR TIMEPIECE

#### (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain external parts for a timepiece with superior adhesive strength and corrosion resistance by successively forming an Ni underlayer and an Rh layer on the surface of each of external parts made of brass for a timepiece and by coating the Rh layer with a golden TiN film by an ion plating method.

CONSTITUTION: An Ni underlayer and an Rh or Pd layer are successively formed on the surface of each of external parts made of brass for a timepiece. The Rh or Pd layer is coated with a golden TiN film by an ion plating method to obtain golden external parts for a timepiece.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

DERWENT-ACC-NO: 1985-132006

DERWENT-WEEK: 198522

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Titanium nitride coated watch case etc. - has  
intermediate coating of nickel together with rhodium or  
palladium

PATENT-ASSIGNEE: CITIZEN WATCH CO LTD[CITL]

PRIORITY-DATA: 1984JP-0051670 (September 27, 1983) , 1976JP-0154909 (December  
24, 1976)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 60070171 A	April 20, 1985	N/A	002	N/A
JP 87009187 B	February 26, 1987	N/A	000	N/A

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 60070171A	N/A	1984JP-0051670	September 27, 1983

INT-CL (IPC): C23C014/06, G04B037/22

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 60070171A

BASIC-ABSTRACT:

Outer part for a watch comprises a brass substrate coated with an intermediate Ni layer and then a Rh or Pd layer formed on the Ni layer. Then the TiN coating layer of gold colour is formed on the Rh or Pd layer by ion plating.

USE/ADVANTAGE - When a TiN coating film is directly formed on the surface of a brass substrate by ion plating, dezincating reaction comes about. As a result, the coated body has poor corrosion resistance. The dezincating reaction can be inhibited by precoating the brass substrate with Ni, but the Ni layer deteriorates the bonding of the TiN coating layer. This defect is now eliminated by additionally coating the Ni-coated substrate with Rh or Pd. The TiN coating film of golden tone is formed on the surface of an outer part (e.g. a case, crown or ring) for a watch, without reducing corrosion resistance.

Outer part for a watch comprises a brass substrate coated with an intermediate Ni layer and then a Rh or Pd layer formed on the Ni layer. Then the TiN coating layer of gold colour is formed on the Rh or Pd layer by ion plating.

USE/ADVANTAGE - When a TiN coating film is directly formed on the surface of a brass substrate by ion plating, dezincating reaction comes about. As a result, the coated body has poor corrosion resistance. The dezincating reaction can be inhibited by precoating the brass substrate with Ni, but the Ni layer deteriorates the bonding of the TiN coating layer. This defect is now eliminated by additionally coating the Ni-coated substrate with Rh or Pd. The TiN coating film of golden tone is formed on the surface of an outer part (e.g. a case, crown or ring) for a watch, without reducing corrosion resistance.

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 60070171A

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0 Dwg.0/0

TITLE-TERMS: TITANIUM NITRIDE COATING WATCH CASE INTERMEDIATE COATING  
NICKEL  
RHODIUM PALLADIUM

DERWENT-CLASS: M13

CPI-CODES: M13-E01;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1985-057531

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1985-099241

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭60-70171

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)4月20日

C 23 C 14/06  
G 04 B 37/227537-4K  
B-7027-2F

審査請求 有 発明の数 1 (全2頁)

⑮ 発明の名称 時計用外装部品

⑯ 特 願 昭59-51670

⑰ 出 願 昭51(1976)12月24日

⑱ 特 願 昭51-154909の分割

⑲ 発 明 者 西 田 宣 夫 東京都杉並区井草2-26-24

⑳ 出 願 人 シチズン時計株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

## 明細書

## 1. 発明の名称 時計用外装部品

## 2. 特許請求の範囲

黄銅材料の時計外装部品を用い、該外装部品の表面に、ニッケルを下地層として形成すると共に該ニッケル層の直上にロジウム又はパラジウム層を形成し、イオンブレーティング方法により、該ロジウム又はパラジウム層の上に黄金色を呈する窒化チタン被膜を被覆したことを特徴とする時計用外装部品。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は型打ち性、切削加工性の優れた黄銅を用い、イオンブレーティング方法により、窒化チタンを被覆した密着性及び耐蝕性の優れた黄金色を呈する時計用外装部品に関する。

従来、ステンレス材料に比べ、型打ち性、切削加工性にも優れ、且つ安価である黄銅材料は、表面に湿式めっき仕様の時計外装部品に多用されてきた。

しかし、近年、湿式めっき方法に取って代わり、

公害の心配がなく、耐蝕性、密着性に優れた気相めっき方法が注目され、開発されてきている。この気相めっきのなかのイオンブレーティング法で黄銅材料へ直接、窒化チタン被膜を生成した場合、ベルジャー内の温度上昇により、高真空雰囲気での脱亜鉛現象が発生し、黄銅材料の表面がユズ肌を呈し、表面の耐蝕性が落ち、その結果、時計外装としての外観を満足させることは出来なかった。

また、耐蝕性の優れたステンレス材料への窒化チタンイオンブレーティングとは異なり、銅合金材料そのものの耐蝕性が劣る為、窒化チタン被膜中のピンホールの介在により時計外装用部品としての耐蝕性を満足させることは困難であった。耐蝕性を向上させる為、下地めっき(ニッケル、亜鉛、カドミウム)を施すと、耐蝕性の向上は認められるが、これら下地めっき層と窒化チタン被膜の熱膨張率の相違からイオンブレーティング操作終了後の陰極温度降下につれて、下地めっき層と窒化チタン層の間に、剥離現象を生じ時計外装部品としての使用に耐えなかった。

本発明は上記欠点を解決するため、黄銅材料の時計外装部品を用い、該外装部品の表面に、ニッケルを下地層として形成すると共に該ニッケル層の直上にロジウム又はパラジウム層を形成し、イオンブレーティング方法により、該ロジウム又はパラジウム層の上に黄銅色を呈する窒化チタン被膜を被覆することにより、下地ニッケル層と窒化チタン層との剝離現象を防止し、且つニッケルクロムを直接施すことにより、黄銅材料の耐蝕性を向上させ、イオンブレーティング方法により窒化チタンの黄銅色被膜を呈する時計外装部品への使用を可能としたものである。

以下、本発明の実施例を説明する。

#### 第1実施例

黄銅材料より構成された時計ケースを通常湿式めっきによりニッケル層を約6ミクロン形成し、更に、湿式めっきにより、第2層としてのロジウムを約0.3ミクロンを施した。黄銅材料時計ケースをイオンブレーティング装置のベルジャー内にセットし、イオンブレーティングに先立ってAr

$2.0 \times 10^{-2}$  Torr印加電圧2.0KVでボンバードを行い、ケース表面の洗浄を行った。次に、Arガスを排出し、ベルジャー内を、 $1 \times 10^{-5}$  Torrまで戻した後、改めて、Arガス及びN<sub>2</sub>ガスを導入し、Total気圧を $2.0 \times 10^{-2}$  Torrにし、電圧(3.0KV 50mA)を印加し、プラズマを発生させ、金属チタンをボード加熱方式で加熱蒸発させ、窒化チタン(4ミクロン)をめっきした。

この方法にて処理した黄銅材料時計ケースは、塩水噴霧試験(塩化ナトリウム5%溶液 140時間)人工汗耐蝕試験(96時間)、折り曲げ試験(180度)を行い、上記試験結果はすべて時計用ケースとしての耐蝕性、密着性を充分満足するものであった。

#### 第2実施例

黄銅材料の時計ケースに(第1実施例)と同様の処理で、パラジウムを、第1層のニッケルの直上に形成した。この場合も、時計ケースとしての耐蝕性、密着性を満足できた。

3

4

尚、(第1実施例)でのイオンブレーティングガス雰囲気(アルゴン-窒素混合ガス)のみでなく、アンモニアガス、水素-窒素混合ガス、キセノン-窒素混合ガス、ネオン-窒素混合ガス、ヘリウム-窒素混合ガスにおいても(第1実施例)と同様の結果を得られた。

又、実施例として、時計ケースを記したが、この他、外装用部品としてベゼル、見返しリング、リューズ、バンド等、更に携帯装飾品に本発明を施しても装飾的効果を高めることも明らかである。

以上述べた如く、本発明は黄銅材料の表面に、下地としてニッケル層を形成し、その直上に、ロジウム又はパラジウム層を形成することにより、耐蝕性と耐摩耗性を兼備させ、イオンブレーティング方法により、窒化チタンの被膜を生成し装飾効果を持たせることが可能となった。

特許出願人

シチズン時計株式会社



5